

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.11.2004

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-385543
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-385543]

出願人 出光テクノファイン株式会社
Applicant(s):

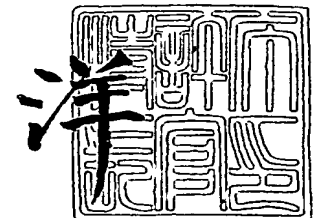
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDT1501A
【提出日】 平成15年11月14日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09J 11/02
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地
 【氏名】 田口 俊晴
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地
 【氏名】 鶴原 篤彦
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地
 【氏名】 大山 茂
【特許出願人】
 【識別番号】 500242384
 【氏名又は名称】 出光テクノファイン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0208111

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

平均粒径が 0.1～30 μm の、リン系無機酸のアミン塩粉末を含む消臭剤。

【請求項 2】

前記リン系無機酸のアミン塩がアンモニウム塩である請求項 1 に記載の消臭剤。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を含む消臭性製品。

【請求項 4】

接着剤 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～100 質量部含有する消臭性接着剤。

【請求項 5】

塗料 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～100 質量部含有する消臭性塗料。

【請求項 6】

発泡樹脂 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～100 質量部含有する消臭性発泡材。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～60 質量％含有する消臭性繊維処理剤。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の消臭性繊維処理剤を使用して加工された繊維製品。

【請求項 9】

前記繊維製品が、繊維、織物又は不織布である請求項 8 に記載の繊維製品。

【請求項 10】

乾燥インキ樹脂 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～100 質量部含有する消臭性インキ。

【請求項 11】

絶乾パルプ 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 0.001～100 質量部含有する消臭性紙。

【請求項 12】

石膏 97～70 質量％と、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤 3～30 質量％からなる組成物を含む消臭性石膏ボード。

【請求項 13】

合成樹脂 100 質量部に対し、請求項 1 又は 2 に記載の消臭剤を 1～100 質量部含有する消臭性合成樹脂製品。

【書類名】明細書

【発明の名称】消臭剤及び消臭性製品

【技術分野】

【0001】

本発明は、消臭剤及びこの消臭剤を配合してなる消臭性製品に関する。さらに詳しくは、ホルムアルデヒド消臭性を有する消臭剤及びこれを適用した製品、具体的には、接着剤、塗料、インキ、発泡材、繊維処理剤、繊維製品、合成樹脂製品、建材、紙等に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤、塗料、インキ、発泡材、繊維処理剤、繊維製品、合成樹脂製品、建材、紙等の分野では、ホルムアルデヒド成分を含有する樹脂、具体的には、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素-ホルマリン系樹脂、アミノアルキッド樹脂、アクリル樹脂含有原料が使用されている。これらの樹脂からなる製品は、その使用時にホルムアルデヒドを放出するため、目がちかちかする、又は頭痛がする等、人により気分を害するいわゆるシックハウス症の原因となっている。

シックハウス症への対策のため、最近では換気の義務付け又は合板の使用制限を法規制した建築基準法が施行されるに及んでいる。

また、これらの製品自体が消臭性を有することを要望する声が高くなっている。

【0003】

上記の観点から、ホルムアルデヒドの放出を抑制した各種製品が検討されている。例えば、ホルムアルデヒドの発生量が少ない接着剤組成物が提案されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

また、ホルムアルデヒドの発生量の少ない印刷インキの製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

さらに、消臭性のある建築内装材が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

【0004】

しかしながら、これらの技術では、ホルムアルデヒドの放出を防止する効果が充分であるとは言えなかった。さらに、ホルムアルデヒド成分を含有しない物質を使用しない製品であっても、他の製品からの放出されたホルムアルデヒドを消臭する製品が希望されている。

【特許文献1】特開平10-237403号公報

【特許文献2】特開2003-96430号公報

【特許文献3】特開2003-128982号公報

【特許文献4】特開2002-187757号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、優れたホルムアルデヒド消臭性を有する消臭剤を提供すること、及び製品自体からのホルムアルデヒドの発生を防止するとともに、他の製品から放出されるホルムアルデヒドを消臭する機能を付与した消臭性製品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明者らが鋭意研究をした結果、各種製品を構成する基材に、消臭剤としてリン系無機酸のアミン塩粉末を含有させることにより、基材が含んでいるホルムアルデヒドの放出が抑制できること、及び環境中のホルムアルデヒドを消臭できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の消臭剤及び消臭性製品が提供される。

1. 平均粒径が0.1～30 μ mの、リン系無機酸のアミン塩粉末を含む消臭剤。
2. 前記リン系無機酸のアミン塩がアンモニウム塩である1に記載の消臭剤。

3. 1又は2に記載の消臭剤を含む消臭性製品。
4. 接着剤100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を1～100質量部含有する消臭性接着剤。
5. 塗料100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を1～100質量部含有する消臭性塗料。
6. 発泡樹脂100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を1～100質量部含有する消臭性発泡材。
7. 1又は2に記載の消臭剤を1～60質量%含有する消臭性繊維処理剤。
8. 7に記載の消臭性繊維処理剤を使用して加工された繊維製品。
9. 前記繊維製品が、繊維、織物又は不織布である8に記載の繊維製品。
10. 乾燥インキ樹脂100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を1～100質量部含有する消臭性インキ。
11. 絶乾パルプ100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を0.001～100質量部含有する消臭性紙。
12. 石膏97～70質量%と、1又は2に記載の消臭剤3～30質量%からなる組成物を含む消臭性石膏ボード。
13. 合成樹脂100質量部に対し、1又は2に記載の消臭剤を1～100質量部含有する消臭性合成樹脂製品。

【発明の効果】

【0007】

本発明によって、優れたホルムアルデヒド消臭性を有する消臭剤を提供できる。また、この消臭剤を添加することによって、製品自体からのホルムアルデヒドの発生を防止するとともに、他の製品から放出されるホルムアルデヒドを消臭できる消臭性製品を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の消臭剤及び消臭性製品を具体的に説明する。

本発明の消臭剤は、平均粒径0.1～30 μ mのリン系無機酸のアミン塩を含む。尚、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定器で測定した値である。

本発明で使用するリン系無機酸のアミン塩としては、リン系無機酸、例えば、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、次亜リン酸又はメタリン酸のアミン塩等が挙げられる。

上記リン系無機酸とアミン塩を構成するアミン化合物としては、例えば、アンモニア、フェニルヒドラジン、ヒドラジルフエノール、尿素、チオ尿素、セミカルバジド、カルバゾン、1,5-ジフェニルカルバノヒドラジド、チオカルバゾン、エチレンジアミン、ヘキサメチレントリアミンメラミン、シクロヘキサンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリン、テトラメチレンジアミン、1,2,5-ペンタントリアミン、2-アミノ-1,3,5-トリアジン、トリエチルアミントリエタノールアミン、1-アミノピペラジン、アセタミジン、ベンザミドラゾン、3,5-ジフェニルホルマゾン、カルボジイミド、グアニジン、1,1,3-トリメチルグアニジン、3,4-ジメチルイソセミカルバジド、チオカルバゾン、チオカルボジアゾン等が挙げられる。

また、アミン化合物として、リジン、アルギニン、オルニチン、プロリン等のアミノ基を有するアミノ酸が好ましく使用できる。

【0009】

これらリン系無機酸のアミン塩のうち、安全性の点からリン系無機酸のアンモニウム塩が好ましい。特に、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム又はシクロヘキサリン酸アンモニウム等のアンモニウム塩が熱的安定性にも優れ、消臭剤としての機能の他、難燃性も付与できるため好ましい。

上記のリン系無機酸のアミン塩は通常市販されているものを使用できる。

【0010】

上記のリン系無機酸のアミン塩粉末の平均粒径は、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、消臭性能が低下し、また、加工工程での飛散防護上、不適である。

一方、 $30 \mu\text{m}$ を超えると、アミン塩の表面積が小さくなるため、性能が発揮されにくくなる。また、消臭剤が配合される製品によっては、表面が粗面となる問題が生じる。具体的な製品について、接着剤の場合は接着性が低下する原因となり、塗料、紙、繊維処理剤の場合は、それぞれ塗装物、印刷物、繊維製品の外観不良の原因となる。

アミン塩粉末の平均粒径は、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が特に好ましい。 $3 \mu\text{m}$ 未満では、粉末が凝集しやすいため取扱いが難しくなり、また、アミン塩の微粉化も困難になるからである。

本発明の消臭剤には、上記のリン系無機酸のアミン塩の他に、多孔質シリカ、活性炭、ゼオライト、活性白土、シリカゲル、アルミナ、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の無機物質、及び有機珪素アミン、芳香族アミン、ヒドラジン誘導体等のアミン化合物を添加することができる。

【0011】

本発明の消臭剤は、リン系無機酸のアミン塩粉末を含むことによって、優れたホルムアルデヒド消臭性を発揮する。従って、ホルムアルデヒドを含んでいる基材成分を使用した各種製品、例えば、接着剤や建材等に配合することにより、基材成分からのホルムアルデヒドの放出を大幅に抑制できる。また、ホルムアルデヒドの製品からの放出防止の他、他の製品から放出されたホルムアルデヒドを消臭する効果もある。

以下、本発明の消臭剤を使用した消臭性製品の例について説明する。尚、本発明の消臭性製品は下記の例に限定されない。

【0012】

[消臭性接着剤]

本発明の消臭性接着剤は、接着剤樹脂と上記の消臭剤を含む。

接着剤樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ユリア系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、イソシアネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系エポキシ系樹脂、ゴム系及びエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリ酢酸ビニル系、アクリル酸エステル系重合体系等の樹脂が挙げられる。

特に、ホルムアルデヒドを含有している、メチロール基を有するユリア系、フェノール系、メラミン系、アクリル系樹脂材料に好適に使用される。

これら樹脂と上記の消臭剤を水や溶剤に配合して、消臭性接着剤を調製できる。

接着剤は常法によって調製でき、また、使用される溶剤や各種添加剤は、一般に使用されているものを適用できる。例えば、特開平10-237403号公報、特開2003-96430号公報の記載を参考することができる。

尚、市販されている接着剤に上記の消臭剤を添加することによっても、本発明の消臭性接着剤を作製できる。

【0013】

接着剤（本発明の消臭剤を除く全成分を意味する）100質量部に対する、上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、 $1 \sim 100$ 質量部、好ましくは $3 \sim 40$ 質量部、特に好ましくは、 $5 \sim 30$ 質量部である。 1 質量部未満では、消臭・抗菌効果が期待できず、 100 質量部を超えると、消臭剤が過剰となるため接着性が低下し、また、経済的な観点から好ましくない。

【0014】

[消臭性塗料]

本発明の消臭性塗料は、塗料樹脂と上記の消臭剤を含む。

塗料樹脂としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリルスチレン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。特に、メチロール基を有するエポキシ樹脂、アクリル樹脂及びホルムアルデヒド縮合物が添加されている材料が好適に使用される。

これら樹脂と上記の消臭剤を水や溶剤に配合して、消臭性塗料を調製できる。

塗料は常法によって調製でき、溶剤や各種添加剤は、塗料分野で一般に使用されているものを適用できる。例えば、特開 2002-322424 号公報の記載を参考することができる。

尚、市販されている塗料に上記の消臭剤を添加することによっても、本発明の消臭性塗料を作製できる。

塗料（本発明の消臭剤を除く全成分を意味する）100質量部に対する、上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、上述した消臭性接着剤の場合と同様である。

【0015】

〔消臭性発泡材〕

発泡材を製造するときに使用できる発泡樹脂としては、ウレタン樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンの各種汎用樹脂が挙げられる。特に、ウレタン樹脂でメチロール基所有ホルムアルデヒド縮合物が添加されている材料が好適に使用される。

これら樹脂又は樹脂原料に上記の消臭剤を混合して、発泡させることによって消臭性発泡材が作製できる。

発泡材は常法によって製造でき、また、発泡材分野で一般に使用されている各種添加剤を使用できる。例えば、ウレタンフォームの製造について特開平 8-269157 号公報の記載を参考することができる。

発泡樹脂 100質量部に対する、上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、上述した消臭性接着剤の場合と同様である。

【0016】

〔消臭性繊維処理剤〕

繊維処理剤を製造するときに使用できる基材成分としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、又はこれらの共重合体等の水エマルジョンが挙げられる。特に、メチロール基を有するアクリル樹脂及びその共重合体使用材料が好適に使用される。

これら樹脂に上記の消臭剤を混合して、消臭性繊維処理剤が作製できる。

繊維処理剤は常法によって調製できる。また、繊維処理剤分野で一般に使用されている各種添加剤を適用できる。

【0017】

消臭繊維処理剤における上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、1～60質量%、好ましくは3～50質量%、特に好ましくは5～30質量%である。

尚、水エマルジョン加工の他、繊維製品の染色工程にて、1 μ m以下の微粉で吸じん加工することによっても消臭処理が可能である。

この消臭繊維処理剤を使用して加工した繊維製品、例えば、繊維、織物、不織布等は、優れたホルムアルデヒド消臭性を発揮する。

【0018】

〔消臭性インキ〕

インキを製造するときに使用できる基材成分としては、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルトルエン系樹脂、ロジンエステル系樹脂ゴム系及びエチレン-酢酸ビニル共重合体系エマルジョン、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系エマルジョン、アクリル酸エステル系重合体エマルジョン等の水性エマルジョン、ロジン変性フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ウレタンアクリレート系樹脂、エポキシアクリレート系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

特に、メチロール基を有するロジン変性フェノール樹脂、エポキシアクリレート系樹脂、アルキッド樹脂、アクリル系樹脂材料が好適に使用される。

これら樹脂に上記の消臭剤を混合して、消臭性インキが作製できる。

インキは常法によって調製できる。また、インキ分野で一般に使用されている各種添加剤を使用できる。例えば、特開 2001-164169 号公報の記載を参考することができる。

尚、市販されているインキに、上記の消臭剤を添加することによっても、本発明の消臭

性インキを作製できる。

上記の樹脂を乾燥した乾燥インキ樹脂 100 質量部に対する、上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、上述した消臭性接着剤の場合と同様である。

【0019】

[消臭性紙]

新聞紙又は電話用紙の抄紙工程においては、歩留まり向上、濾水性向上のため、ポリエチレンオキサイドの他にフェノール樹脂が使用される（例えば、特開平 09-188993 号公報参照）。そのため、紙製品からホルムアルデヒドが発生し問題となる。

本発明においては、絶乾紙パルプを基材成分として、これに上記リン系無機酸のアミン塩粉末を 0.001～20 質量%、好ましくは 0.002～15 質量%、特に好ましくは 0.003～10 質量%添加することにより、紙からのホルムアルデヒドの発生を防止できる。

尚、製紙は常法により行なえる。例えば、特開平 09-188993 号公報の記載を参考することができる。

【0020】

[消臭性石膏ボード]

本発明の消臭性石膏ボードは、石膏と本発明の消臭剤からなる組成物を含む。尚、石膏ボードには、通常の内装用建材に使用される石膏ボードの他、吸音用穴あき石膏ボード、木毛石膏ボード、ガラス繊維強化石膏ボード等が含まれる。

石膏としては、天然石膏、化学石膏を用いて焼成処理された半水石膏が主材として用いられる。これに水を加えて混合した後、成型、硬化することによって、石膏ボードが作製できる。尚、場合により焼成前の二水石膏が使用される。

石膏ボードの製造工程において、上記リン系無機酸のアミン塩粉末の消臭剤を添加することにより、消臭性石膏ボードが製造できる。消臭剤は、水スラリーの状態でもよく、また、粉末の状態でも水と石膏を混合するときに添加できる。

尚、本発明の消臭性石膏ボードには、石膏ボードに一般に使用されている各種添加剤を添加できる。例えば、特開 2002-187757 号公報の記載を参考することができる。

【0021】

石膏への上記消臭剤の配合量は 3～30 質量%であり、好ましくは 5～15 質量%、特に好ましくは、5～10 質量%である。3 質量%未満では、消臭効果が期待できず、30 質量%を超えると、過剰になり物性、経済的な観点から好ましくない。

本発明の石膏ボードは、断熱性とともに通気性がある他、合板、家具から発生するホルムアルデヒドを消臭する効果を有する。

尚、本発明の消臭剤は、石膏ボードの他、内装用建材としてセメント板にも適用できる。

【0022】

[消臭性合成樹脂製品]

消臭性合成樹脂製品を製造するときに使用できる合成樹脂としては、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンの各種汎用樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の各種樹脂が挙げられる。

これら合成樹脂に、上記のリン系無機酸のアミン塩粉末を要求特性に応じて配合し、押出成型、射出成型等、常法の加工法によって、射出成型品、フィルム、不織布、中空成型品、熱成型品等に成形することによって、消臭性合成樹脂製品が得られる。

【0023】

上記合成樹脂 100 質量部に対する、上記のリン系無機酸のアミン塩消臭剤の添加量は、上述した消臭性接着剤の場合と同様である。

尚、本発明の消臭性合成樹脂製品には、一般に使用される各種添加剤を配合してもよい。

また、上記の消臭剤は、メチロール基所有ホルムアルデヒド縮合物が添加されている材料にも好適に使用される。

本発明の消臭性合成樹脂製品の用途としては、インストルメンタルパネル、ドアトリム等の自動車材料成型品、表皮シート材及び樹脂壁紙、建築下地防水フィルム等のフィルム材料が挙げられる。

【実施例】

【0024】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例 1

アクリル樹脂系接着剤（セメダイン社製、商品名 Y 6 5 0 : A 剤、B 剤混合物）100 質量部に、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のリン酸二水素アンモニウム（和光純薬社製）10 質量部を加え、混合し消臭性接着剤を作製した。

尚、リン酸二水素アンモニウムの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定機（セイシン企業（株）製、LMS-24）で測定した。

この接着剤のホルムアルデヒド放出性を以下の方法にて評価した。

接着剤 5 ml 使用して、A4 版の普通紙を 10 mm 厚の合板に貼り合わせたもの測定試料とした。この試料から $4 \times 4\ \text{cm}$ の試験片を切り取り、試験片 1 枚を 500 ml の広口ビンに入れ、蓋をした。

このビンを 60°C で 5 分間加熱し、放置した後、ビン内部のホルムアルデヒド濃度を北川式検知管で測定した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は $0.5\ \text{ppm}$ 以下であった。

実施例 1 及び以下に示す実施例 2、比較例 1-3 で作製した接着剤の配合及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表 1 に示す。

【0025】

【表1】

	配合成分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
配合比 (質量部)	アクリル系接着剤	100	100	100	100	100
	リン酸二水素アンモニウム*1	10	6	0	0	5
	リン酸二水素ナトリウム	—	—	—	5	—
	ホルムアルデヒド放出試験 (ppm)	0.5以下	0.5以下	2	3	2

*1：実施例1、2では平均粒径が5 μ m、比較例3では34 μ mのものを使用した。

【0026】

実施例2

リン酸二水素アンモニウムの添加量を6質量部とした他は、実施例1と同様にして接着剤を作製し、評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は0.5ppm以下であった。

【0027】

比較例1

実施例1において、リン酸二水素アンモニウムを添加しない接着剤について、実施例1と同様のホルムアルデヒド放出性を測定した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は2ppmであった。

【0028】

比較例2

リン酸二水素アンモニウムに代えて、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリン酸二水素ナトリウム粉末（和光純薬社製）5質量部を加えた他は実施例1と同様にして接着剤を作製し、評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 3ppm であった。

【0029】

比較例3

平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリン酸二水素アンモニウムに代えて、分級した平均粒径 $34\mu\text{m}$ のリン酸二水素アンモニウムを5質量部加えた他は、実施例1と同様にして接着剤を作製し、評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 2ppm であった。

【0030】

実施例3

アクリル樹脂系塗料（大日本塗料社製、水性フレッシュ21）100質量部に、実施例1と同じ平均粒径 $5\mu\text{m}$ のリン酸二水素アンモニウム30質量部を加え、混合し塗料を作製した。

この塗料100mlを、A4版の10mm厚の合板にスプレー塗布したものを測定試料とし、実施例1と同様にして、この塗料のホルムアルデヒド放出性を評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 0.5ppm 以下であった。

実施例3及び以下に示す実施例4、比較例4、5で作製した塗料の配合及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

	配合成分	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
配合比 (質量部)	アクリル系塗料	100	100	100	100
	リン酸二水素 アンモニウム	30	20	0	0
	リン酸二水素 ナトリウム	—	—	—	5
ホルムアルデヒド放出試験 (ppm)		0.5以下	0.5以下	4	3

【0032】

実施例4

リン酸二水素アンモニウムの添加量を20質量部とした他は、実施例3と同様にして塗料を作製し、評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 0.5ppm 以下であった。

【0033】

比較例4

実施例3において、リン酸二水素アンモニウムを添加しない塗料について、実施例1と同様のホルムアルデヒド放出性を測定した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 4ppm であった。

【0034】

比較例5

リン酸二水素アンモニウムに代えて、比較例2と同じリン酸二水素ナトリウム粉末5質量部を加えた他は、実施例3と同様にして塗料を作製し、評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 3 p p m であった。

【0035】

実施例 5

ロジンフェノール樹脂使用インキ（大日本インキ社製：樹脂分 23 重量%）100 質量部に、実施例 1 と同じリン酸二水素アンモニウム 5 質量部を加え、混合しインキを作製した。

このインキを 100 m l 使用して A 4 版の普通紙に塗布したものを測定試料とし、実施例 1 と同様にして、このインキのホルムアルデヒド放出性を評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 0.5 p p m 以下であった。

実施例 5 及び以下に示す比較例 6 で作製したインキについて、リン酸二水素アンモニウムの配合量及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表 3 に示す。

【0036】

【表 3】

	実施例 5	比較例 6
リン酸二水素アンモニウム 配合量（質量部）	5	0
ホルムアルデヒド放出試験 （p p m）	0.5 以下	4

【0037】

比較例 6

実施例 5 において、リン酸二水素アンモニウムを添加しないインキについて、実施例 1 と同様のホルムアルデヒド放出性を測定した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 4 p p m であった。

【0038】

実施例 6

ポリオール（ダウポリウレタン社製、#3000）100 質量部、イソシアネート（ダウポリウレタン社製、T-80）40 質量部、水 3 質量部、アミン系触媒（エアプロダクト社製、33LV）0.3 質量部、アミン系触媒（エアプロダクト社製、AT33）0.3 質量部、すず系触媒（日東化成社製、T-9）0.3 質量部、整泡剤（日本ユニカー製）3 質量部、実施例 1 と同じリン酸二水素アンモニウム 8 質量部及びメラミン系ホルムアルデヒド縮合物塩 3 質量部の割合で配合し、ウレタンフォームを作製した。

このウレタンフォームを 5 c m 角に切りだしたものを測定試料とし、実施例 1 と同様にして、ホルムアルデヒド放出性を評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 0.5 p p m 以下であった。

実施例 6 及び以下に示す比較例 7 で作製したウレタンフォームについて、リン酸二水素アンモニウムの配合量及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表 4 に示す。

【0039】

【表 4】

	実施例 6	比較例 7
リン酸二水素アンモニウム 配合量 (質量部)	8	0
ホルムアルデヒド放出試験 (ppm)	0.5 以下	5

【0040】

比較例 7

リン酸二水素アンモニウムを使用しなかった他は、実施例 6 と同様にウレタンフォームを作製し、評価した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 5 ppm であった。

【0041】

実施例 7

繊維処理剤であるアクリルエマルジョン（ガンツ化成（株）、T-15：樹脂分 50 質量%の水エマルジョン）に、その乾燥重量 100 質量部に対し、実施例 1 と同じリン酸二水素アンモニウムを、50 質量%の水エマルジョンとしたものを 100 質量部配合し、消臭性繊維処理剤（リン酸二水素アンモニウム 25 質量%含有）を作製した。

この消臭性繊維処理剤を、バーコーターを使用して A4 サイズのポリエステル基布に 100 g/m^2 となるように塗布した物を測定試料とした。この基布から $5 \times 5 \text{ cm}$ の寸法サイズに切り出したものを試料とし、実施例 1 と同様にして、ホルムアルデヒド放出性を評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 0.5 ppm 以下であった。

実施例 7 及び以下に示す比較例 8 で作製した繊維処理剤について、リン酸二水素アンモニウムの配合量及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表 5 に示す。

【0042】

【表 5】

	実施例 7	比較例 8
リン酸二水素アンモニウム 配合量 (質量%)	25	0
ホルムアルデヒド放出試験 (ppm)	0.5 以下	10

【0043】

比較例 8

リン酸二水素アンモニウムを使用しないアクリルエマルジョンについて、繊維処理を実施例 7 と同様に行ない、評価した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 10 ppm であった。

【0044】

実施例 8

実施例 1 と同じリン酸二水素アンモニウムを、石膏 100 質量部に対し 10 質量部配合し、特開 2002-187757 号公報に記載の方法により、厚さ 10 mm、巾 910 mm、比重 0.7 の消臭性石膏ボードを作製した。

この石膏ボードのホルムアルデヒド消臭能力を、以下の方法で評価した。

石膏ボードから、4 cm 角に切断したものを試料とし、500 ml の広口ビンに入れた

。広口ビンに1%のホルムアルデヒド水溶液をマイクロシリンジにて2 μ mlを導入後、蓋をし密封した。室温で2時間放置した後、このビン内部のホルムアルデヒド濃度を測定した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は0.5 ppm以下に低下していた。

実施例8及び以下に示す比較例9で作製した石膏ボードについて、リン酸二水素アンモニウムの配合量及びホルムアルデヒド消臭能力試験の結果を表6に示す。

【0045】

【表6】

	実施例8	比較例9
リン酸二水素アンモニウム 配合量 (質量部)	10	0
ホルムアルデヒド消臭能力 評価試験 (ppm)	0.5以下	20

【0046】

比較例9

リン酸二水素アンモニウムを配合しない他は、実施例8と同様にして作製した石膏ボードについて、実施例8と同様の評価をした。その結果、ホルムアルデヒドの濃度は20 ppm以下であった。

【0047】

実施例9

広葉樹系パルプ/針葉樹系パルプ=8/2 (質量比) の混合パルプの水性パルプスラリー (絶乾パルプ1質量%含有) 100質量部に、タルク10質量部、カチオン化澱粉1質量部、サイズ剤0.3質量部、フェノール系サイズ助剤0.3質量部、部留まり剤0.01質量部及び実施例1と同じリン酸二水素アンモニウム0.05質量部を加え、製紙原料スラリーとした。

このスラリーを、シーティングマシンを用いて65 g/m² となるよう抄紙した。その後、圧縮脱水し、100℃で80秒間乾燥させて消臭性紙を作製した。

この紙から5×5 cmの寸法サイズの試験片を切りだし、実施例1と同様にして、ホルムアルデヒド放出性を評価した。

その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は0.8 ppmであった。

実施例9及び以下に示す比較例10で作製した紙について、リン酸二水素アンモニウムの配合量及びホルムアルデヒド放出試験の結果を表7に示す。

【0048】

【表7】

	実施例9	比較例10
リン酸二水素アンモニウム 配合量 (質量部)	0.05	0
ホルムアルデヒド放出試験 (ppm)	0.8	3

【0049】

比較例10

リン酸二水素アンモニウムを配合しない他は、実施例9と同様に紙を作製し、評価した

。その結果、ビン内部のホルムアルデヒド濃度は 3 p p m であった。

【0050】

実施例 10

高圧染色試験機に、未染色のポリエステル布、平均粒径 0.2 μ m のリン酸二水素アンモニウム（和光純薬社製）3 質量% 水エマルジョンを加え、さらに、パラニルブリアントブルー B G F 染料（B A S F 社製）を 1 質量% に調整添加し、浴温度 120℃、60 分間でポリエステル布を作製した。その後、特公平 5-12475 号公報記載の方法で、還元洗浄、風乾、染色、消臭処理して、ポリエステル布重量に対し、リン酸二水素アンモニウムを 1 質量% 含む消臭性布巾を作製した。

この布巾を 4 c m 角に切断した試料について、実施例 8 と同様にしてホルムアルデヒド消臭性を評価した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒドの濃度は 0.5 p p m 以下に低下していた。

尚、消臭布をビン内に入れずに行なった空試験でのホルムアルデヒド濃度は 21 p p m であった。

【0051】

実施例 11

ポリプロピレン（出光石油化学社製、出光 P P F 740 N）90 質量%、平均粒径 24 μ m のリン酸二水素アンモニウム 10 質量% の割合で 20 K g をドライブレンドした。このブレンド物を、押出機（池貝鐵工製、径 50 m m）を使用し、240℃ で混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。

この組成物を 50 m m のシート成形機を使用して、230℃ にて巾 30 c m 厚さ 200 μ m の消臭性ポリプロピレンシートを得た。

この消臭性シートを 4 c m 角に切断したものを、実施例 8 と同様にしてホルムアルデヒド消臭性を評価した。その結果、ビン内部のホルムアルデヒドの濃度は 3 p p m に低下していた。

尚、消臭性シートをビン内に入れずに行なった空試験でのホルムアルデヒド濃度は 22 p p m であった。

【0052】

さらに、このシートを、ホルムアルデヒド含有接着剤を使用して貼り合わせ、4 c m 角に切断したものを、500 m l の広口ビンに入れ、オープンで 80℃、24 時間に加熱した後、北川式検知管にてビン内のホルムアルデヒド濃度を測定した結果、0.5 p p m 以下であった。

このシートに代えて、プランク P P を使用した場合、ビン内のホルムアルデヒド濃度は 1 p p m であった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の消臭剤は、優れたホルムアルデヒド消臭性を有するため、接着剤や建材等、ホルムアルデヒドを放出する可能性のある製品に好適に使用できる。

また、本発明の消臭剤を使用した消臭性製品は、製品から放出するホルムアルデヒドの量を大幅に抑制できるので、人体に対する安全性が高い製品である。さらに、他の製品から放出されたホルムアルデヒドを消臭する機能も有するため、人の生活空間で使用される広範な製品分野において使用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたホルムアルデヒド消臭性を有する消臭剤、及び製品自体からのホルムアルデヒドの発生を防止するとともに、他の製品から放出されるホルムアルデヒドを消臭する機能を付与した消臭性製品を提供する。

【解決手段】 平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の、リン系無機酸のアミン塩粉末を含む消臭剤である。リン系無機酸のアミン塩がアンモニウム塩であることが好ましい。この消臭剤を含む消臭性製品、例えば、接着剤、塗料、発泡材等は、製品からのホルムアルデヒドの放出を大幅に低減でき、また、環境中のホルムアルデヒドを消臭できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 5 5 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 0 2 4 2 3 8 4]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光テクノファイン株式会社